

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 50 593 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 07 C 69/24
C 07 C 69/52
C 07 C 67/02
B 01 J 31/04

21 Aktenzeichen: 199 50 593.4
22 Anmeldetag: 20. 10. 1999
43 Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 199 50 593 A 1

71 Anmelder:
Peter, Siegfried, Prof. Dr., 91080 Uttenreuth, DE
74 Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

72 Erfinder:
Peter, Siegfried, Prof. Dr., 91080 Uttenreuth, DE;
Weidner, Eckhard, Prof. Dr.-Ing., 44795 Bochum, DE;
Neuner, Hans-Peter, Dr., 90489 Nürnberg, DE;
Ganswindt, Ruth, Dr.-Ing., 63571 Gelnhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Gewinnung einfacher Fettsäure-Ester aus Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs

57 Ein Verfahren zur Gewinnung einfacher Fettsäureester durch Umesterung von Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs mittels Alkoholyse umfaßt die Schritte:
- Bereitstellen von umzuesterndem Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs in einem Gefäß und
- Vermischen des bereitgestellten Fettes und/oder Öles mit einem Alkohol.

Damit auf die bisher übliche Entsäuerung des bereitgestellten Fettes und/oder Öles vor der Alkoholyse verzichtet werden kann, wird in einem weiteren Schritt als Katalysator ein Metallsalz einer Carbonsäure zugemischt.

DE 199 50 593 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung einfacher Fettsäureester aus Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs durch Umesterung.

Umesterungsreaktionen an sich sind bekannt, sie stellen eine kommerziell bedeutsame Klasse industrieller organischer Reaktionen dar. Bei einer Umesterungsreaktion wird ein Ester durch Austausch der Säuregruppen oder durch Austausch der alkoholischen Gruppen in einen anderen Ester überführt. Wird die Umesterung durch Austausch der alkoholischen Gruppen vorgenommen, spricht man von der sogenannten Alkoholyse (auch Alkanolyse). Bei der Alkoholyse wird der Alkohol im Überschuß zugesetzt, um eine hohe Ausbeute am gewünschten Ester zu erhalten. In neuerer Zeit hat im Zusammenhang mit der Erzeugung von Dieselmotortreibstoff aus nachwachsenden Rohstoffen die Herstellung von Alkylestern, insbesondere von Methylestern, durch Alkoholyse vegetabilischer Öle (z. B. Rapsöl), erheblich an Aktualität gewonnen.

Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die in der Regel bereits durch Mischen der Reaktanden ausgelöst wird. Die Reaktion verläuft jedoch so langsam, daß für die kommerzielle Durchführung der Reaktion ein Katalysator erforderlich ist. Als Katalysatoren dienen üblicherweise starke Säuren oder starke Basen.

Fette und Öle biologischen Ursprungs bestehen überwiegend aus Glyceriden (Mono-, Di- und Triglyceride). Bei der Umesterung solcher Fette und Öle kann die Komponente Glycerin durch niedermolekulare einwertige Alkohole substituiert werden. In der Praxis wird hierzu häufig die Methode nach Bradshaw (beschrieben in den US-Patenten 2,271,619 und 2,360,844) angewandt. Die Reaktion wird in einem offenen Behälter, der aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl bestehen kann, durchgeführt. Das Fett oder Öl muß trocken (wasserfrei), sauber und vor allem neutral sein, d. h. der Gehalt an freien Fettsäuren muß vernachlässigbar gering sein (Säurezahl nicht höher als 1,5). Das Ausgangsprodukt wird auf etwa 80°C erwärmt, sodann wird handelsübliches, wasserfreies Methanol (99,7 Gew.-%), das 0,1 bis 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid gelöst enthält, im Überschuss zugegeben (etwa das 1,2- bis 1,6fache der stöchiometrischen Menge). Nach Zugabe des Alkohols wird das Gemisch einige Minuten gerührt und dann in Ruhe stehen gelassen. Das Glycerin beginnt unmittelbar sich abzusetzen. Da es praktisch frei von Wasser und viel schwerer als die anderen Flüssigkeiten ist, setzt es sich leicht ab und bildet eine Schicht auf dem Behälterboden. Die Reaktion eines Öles mit Methanol zu Methyl ester ist gewöhnlich nach einer Stunde zu 98% vollständig. Die Bodenschicht (untere Schicht) enthält nicht weniger als 90% des ursprünglich im Fett vorhandenen Glycerins. Die obere Schicht ist aus Methyl estern, nicht umgesetztem Alkohol und Alkali, dem restlichen Glycerin, und einer sehr geringen Menge an Seife zusammengesetzt. Diese verschiedenen Verunreinigungen werden aus den Estern durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen warmen Wassers herausgewaschen. Die Methode ist vorteilhaft, weil Methyl- oder Ethylester ohne Zwischenschritt unmittelbar aus dem Fett gewonnen werden können, die Reaktionstemperatur niedrig ist, und keine Apparaturen aus speziellem korrosionsbeständigem Material erforderlich sind.

Bei der Methode nach Bradshaw werden anschließend die erhaltenen Methyl ester in einem kontinuierlichen Prozess zur Herstellung wasserfreier Seife verwandt. Die Ester werden hierzu bei niedriger Temperatur durch Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid verseift und das dabei freigesetzte, leicht flüchtige Methanol wird wiedergewonnen.

Feuge und Gros studierten die Umesterung von Erdnußöl mit Ethanol (J. Am. Chem. Soc. 26 [1949] 97-102). Sie fanden, daß die optimale Temperatur für die Reaktion in der Nähe von 50°C liegt. Bei dieser Temperatur wurde eine höhere Glycerinausbeute als bei 30°C oder 70°C erhalten.

Toyama et. al. (Y. Toyama, T. Tsuchiya and T. Ishikawa, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 36 [1933] 230-232 B) zeigten, daß das Gleichgewicht zwischen Methanol oder Ethanol und Fetten in Gegenwart von Natriumhydroxid bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden erreicht wird. Um die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz des Fettes zu Monoester zu bringen, muß das freigesetzte Glycerin entfernt werden.

In einer Arbeit von Wright et. al. (H. J. Wright, J. B. Segur, H. V. Clark, S. K. Coburn, E. E. Langdon and R. N. Dupuis, Oil & Soap, 21 [1944] 145-148) wurden die genauen Bedingungen für die Alkoholyse von Fetten mit Methanol und Ethanol im Detail untersucht. Weiterhin wird von den Autoren über Experimente über die Alkoholyse mit anderen einwertigen Alkoholen berichtet. Es wird dargelegt, daß die oben beschriebene, mit Alkali katalysierte Alkoholyse nur dann völlig erfolgreich ist, wenn das Fett nahezu frei von freien Fettsäuren und das Reaktionsgemisch frei von Wasser ist. Ist eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, kommt es zur Verseifung, die einen Verlust an Alkalinität und die Bildung einer Gelstruktur zur Folge hat, die die Abtrennung und das Absetzen des Glycerins verhindert oder verlangsamt.

Schwierigkeiten entstehen bei der Ethanolyse, wenn der Gehalt an freien Fettsäuren im Fett mehr als etwa 0,5 Gew.-% beträgt. Wenn 30 Teile Ethanol, 100 Teile Baumwollsaatöl und 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid zur Reaktion gebracht werden, wird die Glycerinausbeute erheblich durch 0,3 Gew.-% Wasser im Reaktionsgemisch vermindert. Die Wirkung der Feuchtigkeit kann jedoch teilweise durch Hinzufügen von weiterem Alkali und/oder Alkohol kompensiert werden. Wird der Katalysatorgehalt verdoppelt oder die Alkoholmenge auf 40 Teile erhöht, kann der Wassergehalt im Reaktionsgemisch bis zu 0,6 Gew.-% betragen.

Ebenso wird von Wright et al. gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion grundsätzlich durch die Zeit begrenzt wird, die das Glycerin zur Abtrennung durch die Schwerkraft benötigt. Eine kontinuierliche Abtrennung durch Zentrifugieren bei 65°C mit einer Verweilzeit von etwa 5 Minuten ergab ein ziemlich gutes Resultat von ungefähr 85% des theoretischen Wertes. Bradshaw's und Meuly's Aussage, daß bei schrittweiser Zugabe des Alkohols und Entfernung des entstehenden Glycerins weniger Alkohol benötigt wird, wurde für die Methanolyse bestätigt, nicht jedoch für die Ethanolyse, bei der dieses Vorgehen zu Vergelung führt.

Insbesondere dann, wenn bei der Umesterung von Triglyceriden mit Methanol und Ethanol Natrium- und Kaliumverbindungen als Katalysatoren verwendet werden, treten verschiedene Probleme auf. So trennen sich die beiden Phasen nach der erfolgten Umesterungsreaktion aufgrund der in der Reaktion gebildeten Emulsion mit so geringer Geschwindigkeit, daß die Trennung sehr langwierig ist und große Reaktionsvolumina notwendig werden. Zudem bleiben in der Monoesterphase auch nach der Phasentrennung noch sehr feine Glycerintröpfchen suspendiert, die mit Wasser ausgewaschen werden müssen. Des weiteren muß der Katalysator, der in beiden Phasen verteilt ist, nach Abschluß der Reaktion zumindest aus der Monoesterphase entfernt werden. Abhängig von der weiteren Verwendung des Glycerins ist es darüber hinaus notwendig, den gelösten Katalysator auch aus der Glycerinphase zu entfernen. Als zusätzliches Problem wird angesehen, daß die Reaktion zuweilen nicht unmittelbar nach Herstellen des Gemisches einsetzt.

Wegen der genannten Probleme wurden Untersuchungen mit dem Ziel angestellt, die Natrium- und Kaliumverbindungen durch basische Ammoniumverbindungen als Katalysator oder Reaktant zu ersetzen. Schuchardt et. al. (J. Braz. Chem. Soc. 9 [1998] 199-210) untersuchten im Hinblick auf ihre Eignung als Katalysator für die Alkoholyse von Fetten und Ölen die Aktivität zahlreicher nichtionischer Basen, z. B. Amine wie Triethylamin, Piperidin, 1,2,2,6,6,6-Pentamethylpyridin, Pyridin, 2,6-Di-tert.-Butylpyridin, 4-Dimethylaminopyridin (DAMP), Guanidine wie 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), 1,1,2,3,3-Pentabutylguanidin (PBG), 1,3-Diphenylguanidin, 1,2,3-Triphenylguanidin und weitere Amino- und Nitroguanidine, Triamino(imino)phosphorane wie tert.-Butylimino-2-diethylamino-1,3-perhydro-1,2,3-diazaphosphoran (BEMP), Tris(dimethylamino)-methylimino-phosphoran (Me₇P). Letztere werden häufig in der organischen Synthese verwendet. In einer Serie wurde die katalytische Aktivität einiger Guanidine, z. B. der Amidine DBU und DBN, und der Phosphorane BEMP und Me₇P mit anderen Basen verglichen. Die Guanidine sind die aktiveren Katalysatoren. Die Aktivität folgt ihrer relativen Basizität. Die Aktivität von TBD bei einer Konzentration von 3 mol-% war ähnlich wie die von 3 mol-% Kaliumcarbonat.

Der Vorteil, den Guanidine bei der Umesterung von Fetten und Ölen biologischen Ursprungs bieten, besteht in der Möglichkeit, sie auf organischen Polymeren zu heterogenisieren und damit zu einer heterogenen Katalyse zu gelangen. Schuchardt et. al. untersuchten Cellulose, Polystyrol/Divinylbenzol, und Polyurethane bezüglich ihrer Tauglichkeit als Trägermaterial für Guanidine. Die Heterogenisierung von Guanidinen auf organischen Polymeren und ihr Gebrauch bei der Umesterung von vegetabilischen Ölen sind in dem Brasilianischen Patent 8202429 (1984, Erfinder U. Schuchardt und O. C. Lopes) beschrieben. Die Guanidine, die an gelartige Poly(styrol/divinylbenzol) bzw. Cellulose gebunden waren, zeigten gegenüber der katalytischen Reaktion in homogener Phase eine leicht verminderte Aktivität. Sie erlauben aber die gleich hohen Umsätze nach verlängerten Reaktionszeiten. Obwohl weniger aktiv als ihre homogenen Analogen, konnten alle Polymer enthaltenden Guanidine in einigen aufeinander folgenden Reaktionszyklen wieder verwendet werden. Jedoch wurde ein Verlust an Aktivität beobachtet, schon nach etwa 9 Reaktionszyklen war ein Nachlassen der Aktivität festzustellen. Dieser Aktivitätsrückgang bei wiederholtem Einsatz wurde hauptsächlich durch das langsame Auslaugen der verankerten Base aus den Polymeren verursacht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Herstellung einfacher Fettsäureester aus Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs bisher nicht zufriedenstellend gelöst ist. Fette und Öle biologischen Ursprungs enthalten neben Glyceriden immer auch freie Fettsäuren, mit denen sich die herkömmlich verwendeten Katalysatoren (insbesondere Alkalioxide oder Alkalialkoholate) nicht oder nur schlecht vertragen. Freie Fettsäuren, die im Ausgangsprodukt vorhanden sind, müssen deshalb vor der Umesterung, insbesondere wenn alkalische Katalysatoren verwendet werden sollen, bis auf Restkonzentrationen von 0,1 Gew.-% und weniger entfernt werden. Enthält das Ausgangsprodukt viel freie Fettsäuren, ist eine chemische Entsäuerung zu aufwendig und es wird dann üblicherweise durch das sogenannte Dampfstrippen bei 240°C bis 260°C entsäuert. Die hohe Temperatur erfordert einen entsprechenden Energieaufwand.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch Auffindung geeigneter Katalysatoren ein Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs herzustellen, dem die genannten Nachteile nicht mehr an-

haften. Insbesondere sollen mit dem neuen Verfahren auch die im Ausgangsmaterial vorhandenen freien Fettsäuren in Ester umgewandelt werden, um auf diese Weise die bisher erforderliche Entsäuerung einzusparen. Das neue Verfahren soll einfach auszuführen sein und gute Ausbeuten ergeben. Des weiteren soll der zur Verwendung kommende Katalysator stabil sein und sich leicht abtrennen lassen.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß mit einem Verfahren gelöst, das die im Patentanspruch 1 genannten Schritte aufweist. Als Alkohol wird vorzugsweise ein einwertiger Alkohol verwendet.

Überraschenderweise wurde demnach gefunden, daß Salze aus einer Carbonsäure und einem Metallion, die löslich oder unlöslich in Reaktionsgemischen aus Triglyceriden und einem Alkohol, insbesondere Methanol sein können, die Alkoholyse von Triglyceriden auch in Gegenwart von freien Fettsäuren katalysieren. Ist das betreffende Salz im Reaktionsgemisch unlöslich, ergibt sich als besonderer Vorteil die Möglichkeit der heterogen katalysierten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Umesterung auch solcher Fette und Öle biologischen Ursprungs, die größere Mengen an freien Fettsäuren enthalten. Beispielsweise wurde beobachtet, daß selbst bei Gehalten an freien Fettsäuren von weit mehr als 10 Gew.-% die Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion mit den Katalysatoren nach dieser Erfindung kaum vermindert wird. Die bisher erforderliche Entsäuerung des Ausgangsproduktes kann deshalb entfallen. Der Fortfall dieses Zwischenschrittes bedeutet eine wesentliche Einsparung von Kosten für Betriebsmittel, Investitionen und Arbeitsaufwand.

Erfindungsgemäß bevorzugte Metallionen sind Silber-, Kupfer-, Erdalkali-, Zink-, Lanthan- oder andere Seltenerdmetall-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Cobalt-Ionen.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Zinksalz der 2-Amino-5-guanidinovalliansäure (Zinkarginat) als Katalysator verwendet. Zinksalze haben den Vorteil, daß sie physiologisch unbedenklich sind. Es wurde gefunden, daß das Zinkarginat in siedendem Methanol unlöslich ist. Nach 4stündigem Extrahieren mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur konnte kein Gewichtsverlust beobachtet werden. Das Zinkarginat zeichnet sich ferner dadurch aus, daß es auch in den Fetten und Ölen biologischen Ursprungs nur schwer löslich ist. Es ist somit als Katalysator für eine heterogen katalysierte Alkoholyse gut geeignet. Im Versuch wurde bei der Methanolyse von Palmöl mit Zinkarginat als Katalysator bei 80°C innerhalb von 120 Minuten eine Ausbeute von 20 Gew.-% an Methylestern erhalten. Durch Erhöhen der Temperatur auf 135°C konnte die Ausbeute an Methylestern auf 70 Gew.-% gesteigert werden. Auch andere Metallarginate, z. B. die Arginate des Kupfers, Nickels und der Seltenerdmetalle, sind im Reaktionsgemisch unlöslich und gut als Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Ebenfalls als Katalysator gut geeignet sind die Salze des Glutamins (Glutamate) und des Asparagins (Asparagat).

Die relativ gute katalytische Wirkung der Salze des Arginins bei Temperaturen unterhalb etwa 100°C ist auf die hohe Basizität des Arginins zurückzuführen. Zwar kann sich in Gegenwart von größeren Mengen freier Fettsäuren die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Reaktion mit fettsäurefreien Neutralölen etwa halbieren, jedoch kommt die heterogen katalysierte Reaktion nicht zum Stillstand. Durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration kann der Abfall der Aktivität des Katalysators ausgeglichen und eine für praktische Zwecke ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden.

Bei der Methanolyse mit Zinkglycinat hingegen wurden

unter vergleichbaren Bedingungen nur 0,5% Methylester erhalten. Die höhere Aktivität des Zinkarginats bei tiefen Temperaturen wird auf die höhere Basizität des Arginins im Vergleich zum Glycin zurückgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 135°C ist der Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen Zinkarginat und Zinkglycinat jedoch merklich geringer als bei Temperaturen unter 100°C.

Es wurde festgestellt, daß der Reaktionsverlauf mit Zinkglycinat als Katalysator weitgehend dem Reaktionsverlauf entspricht, der mit fettsauren Salzen der Metallionen als Katalysator, beispielsweise mit Zinkstearat, Zinkpalmitat, Calciumstearat, Lanthanstearat usw., erhalten wird. Bei Temperaturen unter 100°C ist deren Aktivität im Vergleich zur Aktivität bei Temperaturen oberhalb 100°C ungewöhnlich gering. Vermutet wird, daß die katalytische Wirkung der Salze bei hohen Temperaturen zu einem bedeutenden Anteil auf die Metallionen zurückzuführen ist und daß der Einfluß der Basizität mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 135°C hat die Gegenwart von freien Fettsäuren, auch bei hohen Konzentrationen derselben, keinen ins Gewicht fallenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können somit auch Fette und Öle biologischen Ursprungs verarbeitet werden, die sehr hohe Gehalte an freien Fettsäuren aufweisen. In Versuchen wurden aus der Entsäuerung biologischer Fette und Öle stammende Reaktionsgemische verarbeitet, die bis zu 90 Gew.-% freie Fettsäuren enthielten. Unter Verwendung von Zinkarginat als Katalysator wurde nach zwei Stunden bei einer Temperatur von 135°C eine Ausbeute von 55 Gew.-% Methylester erhalten.

Sehr gut als Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren scheinen sich auch Nickelarginat und Cobaltarginat zu eignen. Ein mit entsäuertem Palmöl durchgeführter Versuch mit Nickelarginat als Katalysator ergab bei 80°C bereits nach 30 Minuten eine Ausbeute von 99,8 Gew.-% Methylestern. Dieses sehr gute Ergebnis deutet daraufhin, daß Nickelarginat auch bei Vorhandensein freier Fettsäuren die gewünschte Umesterung sehr gut katalysiert. Ein mit nicht entsäuertem Palmöl und mit Lanthanarginat als Katalysator durchgeführter Versuch ergab bei derselben Temperatur auch nach zwei Stunden nur eine Ausbeute von 9 Gew.-% Methylestern. Bei einer Temperatur von 135°C stieg die mit Lanthanarginat erzielte Ausbeute nach derselben Zeit auf 73 Gew.-% Methylester. Auch Mischungen der erfindungsgemäßen Katalysatoren können im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise verwendeten Arginate, z. B. Zinkarginat oder Kupferarginat, können beispielsweise zu Pillen gepreßt und in einen Rohrreaktor eingefüllt werden. Gemäß einer anderen Verfahrensweise wird das pulverförmige, feinkristalline Metallarginat im Gemisch aus Öl und Alkohol suspendiert. Nach Durchlaufen einer Rührkesselskaskade wird der Katalysator abfiltriert oder mit einer Zentrifuge abgetrennt und recirkuliert. Anschließend wird das bei der Reaktion entstandene Gemisch aus Glycerin, Wasser und überschüssigem Alkohol von der Methylesterphase dekantiert. Die entstandenen Ester werden durch Destillation von Unverseifbarem und nicht umgesetzten Resten befreit und gereinigt.

Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die katalytische Alkoholyse, unabhängig von ihrer Durchführung als heterogener Prozess oder als homogener Prozess, durch die Gegenwart größerer Konzentrationen an freien Fettsäuren nicht wesentlich gehemmt wird, kann auf eine der Umesterung vorangehende Entsäuerung, die bei der konventionellen Alkoholyse erforderlich ist, verzichtet werden. Zudem bilden die Katalysatoren nach dieser Erfindung mit den freien Fettsäuren keine Seifen, die die Abtrennung des Gly-

cerins infolge von Emulgatorwirkung erschweren. Ferner läßt die Aktivität der Katalysatoren nach dieser Erfindung mit der Zeit nicht spürbar nach. Für Zinkarginat beispielsweise konnte nach 6 Reaktionszyklen, einem 18stündigen Einsatz entsprechend, bei 135°C kein Nachlassen der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Eine Verminderung der Konzentration von Nebenprodukten, wie Tocopherolen, Tocotrienolen, und Carotininen wurden bei der relativ hohen Temperatur von 135°C selbst bei Reaktionszeiten von mehr als 4 Stunden nicht beobachtet.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren als homogen katalysierte Alkoholyse ausgeführt, werden die Alkylester nach Beendigung der Reaktion und Dekantieren der entstandenen Mischung aus Glycerin und Wasser abdestilliert. Zurück bleiben nicht umgesetzte Glyceride, Unverseifbares und die gelösten Katalysatoren. Dieses Gemisch wird recirkuliert. Wenn der Gehalt an Unverseifbarem sich zu sehr angereichert hat, wird ein Teilstrom, aus dem gegebenenfalls die gelösten Squalene und Katalysatoren abgetrennt werden können, ausgeschleust. Falls im Ausgangsöl wertvolle Beiprodukte enthalten sind, die sich im Destillationsrückstand anreichern, wird man den Destillationsrückstand einer Gewinnung dieser Beiprodukte direkt zuführen.

Bei der Veresterung von Triglyceriden mit einem höheren Gehalt an freien Fettsäuren kann es vorteilhaft sein, den Alkohol schrittweise zuzugeben. Im ersten Schritt wird dann etwa 1/3 der insgesamt vorgesehenen Alkoholmenge zugegeben und abgewartet, bis der Alkohol umgesetzt ist. Danach wird die nächste Portion zugegeben und wieder eine kurze Zeit abgewartet. So wird fortgefahren, bis der gesamte Alkohol zur Reaktion gebracht ist.

Bei der Umesterung von Triglyceriden, die größere Mengen an freien Fettsäuren enthalten, fällt nach dieser Erfindung das neben Glycerin entstehende Wasser im Gemisch mit Glycerin als separate, schwere Phase aus. Das Gemisch aus Glycerin und Wasser wird dann dekantiert. Da bei Verwendung eines festen Katalysators die Bildung von Seifen ausgeschlossen ist, verursacht die gemeinsame Bildung von Glycerin und Wasser keine Erhöhung der Tendenz zur Emulsionsbildung. Die Separation des Reaktionsgemisches in zwei flüssige Phasen erfolgt bei Temperaturen über 100°C schnell und vollständig. Es entstehen zwei koexistierende klare flüssige Phasen. Bei tieferen Temperaturen empfiehlt sich die Anwendung einer Zentrifuge.

Werden als Katalysator Salze verwendet, die im Reaktionsgemisch unlöslich sind, so können die Vorteile einer heterogenen Verfahrensweise genutzt werden. In diesem Fall enthalten die bei der Alkoholyse entstehenden beiden flüssigen Phasen keinen Katalysator, was ihre Aufarbeitung merklich vereinfacht. Auch schwerlösliche Salze können zur heterogenen Katalyse verwendet werden, da ihre Löslichkeit im allgemeinen erst bei höherer Temperatur merklich wird. Bei dem nach der Reaktion erfolgenden Abkühlvorgang der Phasen fällt das zur Katalyse verwendete Salz dann nahezu quantitativ wieder aus.

Da die Katalysatoren nach dieser Erfindung temperaturbeständig bis zu etwa 200°C sind, kann die Alkoholyse bei Temperaturen bis zu 150°C durchgeführt werden, ohne daß Nebenreaktionen auftreten. Oberhalb von 120°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit dabei so groß, daß eine kontinuierliche Prozessführung möglich ist.

Abschließend seien als weitere Beispiele einige Säuren genannt, deren Metallsalz sich für das Verfahren nach dieser Erfindung besonders eignen: N-Dimethylglycin, 4-Dimethylamino-buttersäure, Pyridin-carbonsäuren, insbesondere Isonicotinsäure, 2-Methyl-5-guanidinovaleriansäure, 4-Dimethylamino-benzoesäure, Aminoglutarsäure, Piperidin-carbonsäuren, insbesondere die Piperidin-4-carbonsäure,

Pyrazin-carbonsäuren, Pyrrolidin-carbonsäuren, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Bernsteinsäure, Asparaginsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure usw. Wie bereits erwähnt, ist beispielsweise das Zinksalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure unlöslich im Reaktionsgemisch und daher gut für die heterogene Katalyse geeignet. Dasselbe gilt für die Arginate und Creatine des Lanthans und der Seltenenmetalle. Das Zinksalz der 4-Dimethylamino-benzoesäure ist hingegen im Reaktionsgemisch ausreichend löslich, so daß es zur homogenen Katalyse verwendet werden kann.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren an verschiedenen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

100 g Palmöl, das 2,0 Gew.-% freie Palmitinsäure, 0,7 Gew.-% freie Ölsäure, 1,5 Gew.-% freie Linol- und Linolensäure, und 0,2 Gew.-% Stearinsäure enthielt, wurden mit 30 ml Methanol vermischt, in welchem 0,8 g eines feinen Pulvers von Zinkarginat suspendiert waren. Die Mischung wurde in ein geschlossenes Metallgefäß gegeben und auf 135°C erwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 6 bar ein, der durch das vorhandene Methanol verursacht war. Nach 70 Minuten wurde die Mischung abgekühlt und die Ölphase auf ihren Gehalt an Methylestern analysiert. 70 Gew.-% der Triglyceride des Palmöls waren zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 2

100 g Palmöl mit einem dem Beispiel 1 entsprechenden Gehalt an freien Fettsäuren wurden mit 35 ml Methanol vermischt, anschließend wurden 6 g des pulverförmigen Calciumsalzes der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure in der Mischung suspendiert. Die Mischung wurde in einem Autoklaven auf 80°C bei Umgebungsdruck erwärmt. Nach 250 Minuten wurde aus der Ölphase eine Probe entnommen und analysiert. 57 Gew.-% der eingesetzten Triglyceride waren zu Methylestern umgesetzt worden. Die Ausbeute an Glycerin betrug 90 Gew.-%.

Beispiel 3

100 g entsäuertes Sonnenblumenöl wurden mit 30 ml Methanol vermischt, woraufhin in der Mischung 8 g pulverförmiges Zinksalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure (Zinkarginat) suspendiert wurde. Bei 80°C und Umgebungsdruck wurde das Gemisch zur Reaktion gebracht. Nach 200 Minuten waren 30 Gew.-% der Öls zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 4

100 g Palmöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 4,4 Gew.-% wurden mit 30 ml Methanol und 6 g eines pulverförmigen Zinksalzes der Aminoessigsäure (Glycin) vermischt. Das Gemisch wurde auf 85°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 11 Gew.-% Methylster entstanden. Danach wurde die Reaktionsmischung in ein geschlossenes Gefäß gegeben und auf 135°C erhitzt. Über der Reaktionsmischung entstand, dem Dampfdruck des Methanol entsprechend, ein Druck von 6 bar. Nach einer Zeitdauer von 70 Minuten waren bereits 65 Gew.-% des eingesetzten Palmöls zu Methylestern umgesetzt worden. Unter Reaktionsbedingungen waren etwa 50% des Zink-Glycinates in Lösung gegangen, die nach Abkühlung des Reaktionsgemisches größtenteils wieder ausfielen. Infolgedessen ist in Anbetracht der genannten Reaktionsbedingungen davon auszugehen, daß

eine homogene und eine heterogene Katalyse parallel nebeneinander verliefen. Das entstandene Glycerin fiel mit dem gelösten Reaktionswasser als schwere Phase aus.

Beispiel 5

100 g Palmöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 4,4 Gew.-% wurden mit 4 g pulverförmigem Zinkstearat und 35 ml Methanol versetzt. Das Gemisch wurde in einem geschlossenen Behälter auf 135°C erwärmt. Dabei entstand in dem Behälter ein Druck von 6 bar. Nach 120 Minuten wurde das Gemisch abgekühlt und die Lösung aus Glycerin und Wasser dekantiert. Die überstehende Ölphase wurde analysiert. 72 Gew.-% des Öles waren zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 6

60 g entsäuertes Sonnenblumenöl wurden mit 20 ml Methanol und 3 g pulverförmigem Zinkarginat vermischt und in einem Autoklaven bei 135°C zur Reaktion gebracht. Es stellte sich ein Druck von 6 bar ein. Nach 180 Minuten waren 73 Gew.-% des Sonnenblumenöls zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 7

65 g entsäuertes Sonnenblumenöl wurden mit 20 ml Methanol und 4 g pulverförmigem Zinkstearat vermischt und bei 80°C zur Reaktion gebracht. Nach 180 Minuten waren 14 Gew.-% des eingesetzten Öles zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 8

100 g Palmöl mit einem Gehalt von 4,4 Gew.-% an freien Fettsäuren wurden mit 30 ml Methanol und 5,6 g pulverförmigem Lanthanarginat vermischt und auf 80°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 9 Gew.-% des Palmöls zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 9

100 g Palmöl mit einem Gehalt von 4,4 Gew.-% an freien Fettsäuren wurden mit 30 ml Methanol und 4 g pulverförmigem Lanthanarginat vermischt und anschließend auf 135°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 73 Gew.-% des Palmöls zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 10

100 g Dämpferkondensat mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 90 Gew.-% wurden mit 30 ml Methanol und 6 g pulverförmigem Zinkarginat vermischt und auf 80°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 4 Gew.-% des Dämpferkondensates zu Methylestern umgesetzt.

Beispiel 11

60 g Palmöl mit 4,4 Gew.-% freien Fettsäuren wurden mit 30 ml Methanol und 0,8 g pulverförmigem Zinkarginat vermischt und auf 135°C erwärmt. Das Zinkarginat war zuvor 18 Stunden lang im Einsatz gewesen. Nach 120 Minuten Reaktionszeit hatten 67 Gew.-% des Öles zu Methylestern reagiert. Bei Zusatz von frischem Zinkarginat waren bei gleichen Bedingungen nach 120 Minuten 64 Gew.-% Palmöl zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 12

100 g entsäuertes Sonnenblumenöl wurden mit 30 ml Methanol und 12 g Zinkacetat-Dihydrat vermischt und auf 135°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 60 Gew.-% des Sonnenblumenöls zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 13

60 g entsäuertes Sonnenblumenöl wurden mit 20 ml Methanol und 8 g Zinkacetat-Dihydrat vermischt und auf 80°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 1 Gew.-% des Öles zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 14

100 g eines Produktes, das bei der alkalischen Entsäuerung erhalten wurde und aus 81,5 Gew.-% freien Fettsäuren und 18,5 Gew.-% Triglyceriden bestand, wurden mit 25 g Zinkarginat und 17 ml Methanol vermischt. Die Suspension wurde auf 135°C erwärmt; dabei entstand im Reaktionsgefäß ein Druck von 5 bar. Nach 120 Minuten enthielt die Ölphase 55 Gew.-% Methylester.

Beispiel 15

100 g eines Palmöls, das 4,4 Gew.-% freie Fettsäuren enthielt, wurden mit 25 g Zinkarginatpulver und 20 ml Ethanol vermischt und die entstandene Suspension auf 135°C erwärmt. Im Reaktionsgefäß entstand ein Druck von etwa 5 bar. Nach 120 Minuten waren in der Ölphase 36 Gew.-% Ethylester vorhanden.

Beispiel 16

100 g Palmöl mit einem Gehalt von 4,4 Gew.-% freien Fettsäuren wurden mit 97 g pulverförmigem Zinkarginat und 32 ml Methanol vermischt. Die Suspension wurde auf 80°C erwärmt. Nach 120 Minuten enthielt die Ölphase 20 Gew.-% Methylester.

Beispiel 17

100 g Palmöl mit 4,4 Gew.-% freien Fettsäuren wurden mit 12 g pulverförmigem Zinkcreatinat und 18 ml Methanol vermischt. Die Suspension wurde auf 80°C erwärmt. Nach 120 Minuten waren 13 Gew.-% des Öles zu Methylestern umgesetzt worden. Die Löslichkeit des Zinkcreatinates in Methanol ist zwar kleiner als 0,1%. Sie dürfte jedoch für einen kontinuierlichen heterogenen Prozess noch zu hoch sein.

Beispiel 18

100 g eines Produktes, das bei der chemischen Entsäuerung von Sonnenblumenöl angefallen war und zu 80,5 Gew.-% aus freien Fettsäuren bestand, wurden mit 25 ml Methanol und 17 g pulverförmigem Zinkarginat versetzt. Die Suspension wurde in einem Autoklaven auf 145°C erwärmt, wobei sich ein Druck von 8,5 bar einstellte. Nach 30 Minuten Reaktionszeit enthielt das Reaktionsgemisch 43 Gew.-% Methylester.

Beispiel 19

100 g Palmöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 4,4 Gew.-% wurden mit 14 g pulverförmigem Zinkasparagat und 20 ml Methanol vermischt. Die Suspension wurde

in einem Autoklaven auf 145°C erwärmt. Nach 60 Minuten enthielt das Reaktionsgemisch 65 Gew.-% Methylester.

Beispiel 20

100 g eines bei der Entsäuerung von Sonnenblumenöl entstandenen Extraktes mit einem Gehalt von 81 Gew.-% an freien Fettsäuren wurden mit 17 g pulverförmigem Zinkarginat und 33 ml Methanol versetzt. Die Suspension wurde in einen Autoklaven gegeben und auf 145°C erwärmt. Es entstand dabei ein Druck von etwa 9 bar. Nach 60 Minuten Reaktionszeit enthielt das Reaktionsgemisch 62 Gew.-% Methylester.

Beispiel 21

150 g entsäuertes Palmöl wurden mit 20 g pulverförmigem Nickelarginat und 100 ml Methanol vermischt. Die Suspension wurde bei Umgebungsdruck auf 80°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten war das Öl vollständig (99,8 Gew.-%) zu Methylestern umgesetzt worden.

Beispiel 22

60 g entsäuertes Palmöl wurden mit 10 g Nickelaspartat und 6 ml Methanol versetzt und die entstandene Suspension in einem Autoklaven auf 135°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten enthielt das Reaktionsgemisch 55 Gew.-% Methylester.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung einfacher Fettsäureester durch Umesterung von Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs mittels Alkoholyse, mit den Schritten:

- Bereitstellen von umzuersternem Fett und/oder Öl biologischen Ursprungs in einem Gefäß,
- Vermischen des bereitgestellten Fettes und/oder Öles mit einem Alkohol, insbesondere einem einwertigen Alkohol, und
- Zumischen eines Metallsalzes einer Carbonsäure als Katalysator.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkomponente des Carbonsäuremetallsalzes Calcium, Strontium, Barium oder ein anderes Erdalkalimetall, Silber, Kupfer, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Cobalt, Lanthan oder ein anderes Seltenerdmetall ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine Aminosäure ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das als Katalysator verwendete Aminosäuremetallsalz im Reaktionsgemisch unlöslich ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das als Katalysator verwendete Aminosäuremetallsalz im Reaktionsgemisch löslich ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminosäuremetallsalz ein Zinksalz, ein Kupfersalz, ein Nickelsalz, ein Cobaltsalz oder ein Mangansalz ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminosäuremetallsalz das Zinksalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Kupfersalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Nickelsalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Cobaltsalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Calciumsalz der Asparaginsäure, das Nickelsalz der Asparaginsäure, oder das Nickelsalz der N-Carbamimidoyl-N-

methylaminoessigsäure ist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminosäuremetallsalz das Calciumsalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Zinksalz der N-Carbamimidoyl-N-methylaminoessigsäure, das Lanthansalz der 2-Amino-5-guanidinovaleriansäure, das Lanthansalz der N-Carbamimidoyl-N-methylaminoessigsäure, das Nickelsalz der N-Carbamimidoyl-N-methylaminoessigsäure, das Cobaltsalz der N-Carbamimidoyl-N-methylaminoessigsäure, oder das Zinksalz der Dimethylaminoessigsäure ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine Fettsäure ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholyse bei Temperaturen im Bereich von Umgebungstemperatur bis 200°C, insbesondere im Bereich von 50 bis 150°C, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 1 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 4 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 10 Gew.-% beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 20 Gew.-% beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 50 Gew.-% beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl mehr als 80 Gew.-% beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil freier Fettsäuren in dem bereitgestellten Fett und/oder Öl 90 Gew.-% beträgt.

18. Fettsäuremonoester, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

50

55

60

65

- Leerseite -